

**WO2003029379A8 20040422 METHOD OF GLUING HYDROPHOBIC AND OLEOPHOBIC SUBSTRATES WHICH ARE INTENDED FOR PACKAGING**

**Assignee/Applicant:** SAJOT NICOLAS ; SELLAK SAIDA ; BOSTIK FINDLEY S A ; POLLACCHI BENOIT **Inventor(s)** : SAJOT NICOLAS ; SELLAK SAIDA ; POLLACCHI BENOIT **Priority (No,Kind,Date)** : FR0112654 A 20011002 I **Application(No,Kind,Date)**:

FR0203335 W 20021001 **IPC:** 7C 09J 153/02 A **Language of Document:** FRE **Abstract:**

The invention relates to a method of gluing substrates which are hydrophobic and oleophobic as a result of having been treated earlier using a fluorinated compound, said substrates being intended for packaging. The inventive method consists in applying an adhesive to at least one of the substrates, said adhesive comprising: a) 5 to 50 wt. % of at least one styrenic block copolymer and, preferably, 15 to 30 %.; b) 20 to 60 wt. % of at least one tackifying resin which is compatible with the non-styrene phase and, preferably, 35 to 55 %; c) 0 to 20 wt. % of at least one tackifying resin which is compatible with the styrene phase and, preferably, 5 to 15 %; d) 5 to 25 wt. % of at least one thermofusible wax and, preferably, 10 to 17 %; e) 3 to 20 wt. % of liquid plasticisers which are normally used in thermofusible adhesives; and f) additives. In this way, said mixture presents the following characteristics: (i) a viscosity of between 400 and 3000 mPa.s at 170 Â°C and, preferably, between 700 and 1400 mPa.s; and (ii) a softening point included between 75 and 120 Â°C.

AB\_\_

**Legal Status:**

Date +/- Code Description

2004	ENP	ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE IN: Corresponding patent document:
0401		2003532606; Country code of corresponding patent document: JP; Kind code of corresponding patent document: A;
2004	CFP	CORRECTED VERSION OF A PAMPHLET FRONT PAGE
0422		
2004	CR1	CORRECTION OF ENTRY IN SECTION I : IN PCT GAZETTE 15/2003 ADD
0422		"DECLARATION UNDER RULE 4.17: - OF INVENTORSHIP (RULE 4.17(IV)) FOR US ONLY.";

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
10 avril 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/029379 A1

(51) Classification internationale des brevets :  
C09J 153/02, B65D 65/38

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/03335

(22) Date de dépôt international : 1 octobre 2002 (01.10.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
01.12654 2 octobre 2001 (02.10.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : BOSTIK  
FINDLEY S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800  
Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SAJOT,  
Nicolas [FR/FR]; 40, rue d'Amiens, F-60200 Compiègne  
(FR). POLLACCHI, Benoît [FR/FR]; 10 rue Béranger,  
F-60200 Compiègne (FR). SELLAK, Saïda [FR/FR]; 2  
square des Tilleuls, F-60200 Compiègne (FR).

(74) Mandataire : OHRESSER, François; Atofina, Dé-  
partement Propriété Industrielle, 4-8 Cours Michelet, La  
Défense 10, F-92091 Paris-La-Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un  
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE,  
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA,  
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasi-  
en

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF GLUING HYDROPHOBIC AND OLEOPHOBIC SUBSTRATES WHICH ARE INTENDED FOR  
PACKAGING

(54) Titre : PROCÉDE D'ASSEMBLAGE PAR COLLAGE DE SUBSTRATS HYDROPHOBES ET OLEOPHOBES DESTINES  
AU MARCHÉ DE L'EMBALLAGE

(57) Abstract: The invention relates to a method of gluing substrates which are hydrophobic and oleophobic as a result of having  
been treated earlier using a fluorinated compound, said substrates being intended for packaging. The inventive method consists in  
applying an adhesive to at least one of the substrates, said adhesive comprising: a) 5 to 50 wt. % of at least one styrenic block  
copolymer and, preferably, 15 to 30 %; b) 20 to 60 wt. % of at least one tackifying resin which is compatible with the non-styrene  
phase and, preferably, 35 to 55 %; c) 0 to 20 wt. % of at least one tackifying resin which is compatible with the styrene phase and,  
preferably, 5 to 15 %; d) 5 to 25 wt. % of at least one thermofusible wax and, preferably, 10 to 17 %; e) 3 to 20 wt. % of liquid  
plasticisers which are normally used in thermofusible adhesives; and f) additives. In this way, said mixture presents the following  
characteristics: (i) a viscosity of between 400 and 3000 mPa.s at 170 °C and, preferably, between 700 and 1400 mPa.s; and (ii) a  
softening point included between 75 and 120 °C.

(57) Abrégé : Procédé d'assemblage par collage de substrats rendus hydrophobes et oléophobes par traitement préalable au moyen  
d'un composé fluoré destinés au marché de l'emballage consistant à appliquer sur l'un au moins des substrats un adhésif comprenant  
de : a) 5 à 50 % en poids d'au moins un copolymère bloc styrénique, et de préférence 15 à 30 %, b) 20 à 60 % en poids d'au moins  
une résine tackifiante compatible avec la phase non styrénique, et de préférence 35 à 55 %, c) 0 à 20 % en poids d'au moins une résine  
tackifiante compatible avec la phase styrénique, et de préférence 5 à 15 %, d) 5 à 25 % en poids d'au moins une cire thermofusible,  
et de préférence 10 à 17 %, e) 3 à 20 % en poids de plastifiants liquides classiquement utilisés dans les adhésifs thermofusibles, f)  
additifs tel que ce mélange présente : - une viscosité comprise entre 400 et 3000 mPa.s à 170°C, et préférentiellement entre 700 et  
1400 mPa.s. un point de ramollissement compris entre 75 et 120°C.

WO 03/029379 A1



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

**PROCEDE D'ASSEMBLAGE PAR COLLAGE DE SUBSTRATS  
HYDROPHOBES ET OLEOPHOBES DESTINES AU MARCHÉ DE  
L'EMBALLAGE**

5           La présente invention a pour objet un procédé d'assemblage par collage de substrats rendus oléophobes et hydrophobes mettant en œuvre un adhésif à base de copolymères blocs du styrène. Elle a également pour objet des adhésifs permettant le collage de substrats dits difficiles tels que ceux rendus oléophobes et hydrophobes.

10           Le collage des matériaux de l'industrie de l'emballage, notamment le papier et le carton, est une technique bien connue. Dans la pratique, les industriels utilisent une large gamme d'adhésifs et notamment les adhésifs thermofusibles, très souvent dénommés par les professionnels Hot Melt ou HMA, initiales en anglais pour Hot Melt Adhesives, abréviation qui sera utilisée  
15 par la suite pour les désigner. Ces HMA sont généralement composés des principaux constituants suivants : un polymère qui confère à l'adhésif final sa structure, un « tackifiant » agent principal d'adhésion et un plastifiant tel une cire ou une huile minérale qui apporte à l'adhésif ses propriétés thermiques et rhéologiques.

20           Dans la grande majorité des cas, le choix de l'adhésif sera basé en premier lieu sur la sélection du polymère. Le polymère utilisé dans les HMA est constitué par exemple par les copolymères de type éthylénique tels que l'éthylène-acétate de vinyle (EVA), les poly-alphaoléfines amorphes (APAO), les polyoléfines synthétisées par catalyse métallocène, les polyéthylènes de  
25 bas poids moléculaire ou encore les polypropylènes amorphes. Il est aussi proposé pour le polymère les copolymères blocs du styrène où ce dernier est associé à un co-monomère tel que l'isoprène ou le butadiène, des formes hydrogénées de ces composants. Le choix se fera naturellement sur un critère de propriété structurelle mais qui tient largement compte de la notion de prix  
30 des matières premières.

Toutefois, certaines variantes d'emballage posent des problèmes spécifiques d'adhésion, les emballages « difficiles », ce qui est notamment le cas des emballages (carton pour étuis, kraft pour sacs, etc ...) préalablement

traités afin de leur conférer une résistance aux liquides (hydrophobes) et aux huiles et graisses (lipophobes) . Par ailleurs, ce type d'emballage qui doit naturellement présenter tous les avantages classiques connus en termes de protection des matières à emballer, robustesse, longévité, aspect ou diverses autres fonctionnalités peut être soumis à des variations importantes de températures allant généralement de - 10°C à + 40 °C, voire de -40°C à + 80°C. En effet, la préparation de produits alimentaires par exemple, ainsi que leur conservation ou les conditions dans lesquelles ils sont stockés, nécessitent que l'emballage soit résistant et continue d'assurer sa fonction sous des températures extrêmes. Ainsi, les collages doivent être efficaces au cours de l'ensemble des opérations de conditionnement ou du cycle de vie de l'emballage.

L'amélioration permanente des propriétés barrières à l'eau, aux huiles et corps gras, des supports destinés au marché de l'emballage, en raison notamment de l'évolution et l'efficacité des traitements en masse ou en « size press » (sur le recto et le verso) par des polymères fluorés toujours plus performants, fait qu'il est parfois difficile de coller efficacement ce type de supports, avec les adhésifs habituels notamment lorsque l'emballage est soumis à des variations de température importantes.

Un exemple récent de cette évolution est l'utilisation de composés fluorés tels que les polyacrylates fluorés dans le traitement des supports à destination de l'emballage afin de leur conférer des propriétés barrières oléophobes et hydrophobes à savoir à la fois un haut niveau de résistance à l'eau et un haut niveau de résistance aux huiles et corps gras.

Ces composés fluorés de différents types sont mis en œuvre en phase aqueuse et sont donc hydrodiluables. Ce sont soit de petites molécules fluorées, par exemple des sels de phosphates fluorés ou des sels de sulfates fluorés soit des copolymères acryliques fluorés c'est-à-dire des copolymères dont au moins un monomère comporte un motif perfluoré, les autres monomères non fluorés étant acryliques ou vinyliques. Ce dernier type de composés fluorés sont des latex fluorés, c'est-à-dire des dispersions de copolymères dans l'eau en présence d'un tensio-actif, soit des copolymères

hydrosolubles ou hydrodispersibles, copolymères en général de type cationique.

Ces composés fluorés sont mis en œuvre soit dans la masse du substrat, par exemple le papier, soit en surfaçage dudit substrat.

- 5 L'adhésif doit pouvoir répondre à toute une série de contraintes parfois contradictoires liées aussi bien aux conditions d'utilisation de l'emballage qu'à la nature des divers substrats mis en œuvre, matériaux identiques ou différents ou composites, la plupart du temps à base de papier ou de carton, mais aussi de métal (aluminium) ou de plastiques (polyéthylène, polypropylène, 10 polyéthylène téréphtalate, polystyrène...) dont l'un au moins est un substrat rendu difficile par un traitement à base de composés fluorés tels que les polyacrylates fluorés. Il faut également ajouter que les conditions opératoires d'application des colles jouent un rôle important.

15 Afin d'illustrer la diversité des contraintes on peut citer pour le collage des sacs

- le collage des poignées où la colle doit être déposée sur le support traité par un composé fluoré. Outre la qualité du collage, la cohésion de la colle est importante pour cette application.

- le collage longitudinal où le cordon étant déposé sur le bord d'un 20 des substrats à assembler, le temps ouvert de l'adhésif est le paramètre critique pour cette étape du fait de la cadence machine. Il est compris généralement entre 1 et 10 s.

- le collage transversal où le cordon de colle est déposé sur la laize 25 de l'un des substrats à assembler. La machinabilité est ici le paramètre critique pour cette étape, le filant du hot melt pouvant engendrer des encrassements machine lors de l'application.

- le collage du fond ou de la fermeture du sac : il s'agit 30 principalement d'une application visée par les sacs « pinch bottoms ». Le(s) cordon de colle étant (sont) déposé(s) sur le(s) support(s), la vitesse de prise ainsi que la machinabilité sont ici les paramètres critiques. Le contenu étant chaud, lors de fermeture du sac, l'adhésif doit résister à des températures de l'ordre de 60°C au moins, pour ne pas se réouvrir.

Dans le domaine de la confection d'étuis, il faut noter pour :

- la formation d'étui où le cordon de colle est déposé sur la patte de l'étui ou côté traité. L'adhésif doit avoir bonnes performances entre  $-10^{\circ}\text{C}$  à  $+60^{\circ}\text{C}$ , pour le conditionnement et le transport des étuis.

5        - la fermeture d'étui où le cordon de colle est déposé sur le ou les rabats en carton. La vitesse de prise, sa tenue en température ainsi que sa machinabilité sont ici les paramètres critiques.

Les mises en œuvre ici décrites, sont simplement des exemples des difficultés les plus communément rencontrées.

10        L'adhésif doit pouvoir être utilisé pour n'importe quel assemblage dont l'un des supports, au moins, a subi un traitement hydrophobe et oléophobe.

L'adhésif doit donc avoir des caractéristiques très spécifiques et parfois contradictoires, temps de prise court, bon pouvoir mouillant, très bon comportement thermique de l'adhésion après des cycles de températures  
15        situés entre  $-10^{\circ}\text{C}$  et  $+60^{\circ}\text{C}$ , voire entre  $-40^{\circ}\text{C}$  et  $+80^{\circ}\text{C}$  ainsi qu'une faible viscosité du fait du traitement fluoré.

Le procédé selon l'invention entend résoudre ce problème, notamment par une sélection du polymère et de sa structure.

L'invention a pour objet un procédé d'assemblage par collage de  
20        substrats dits difficiles destinés à la confection d'emballage, lequel consiste à appliquer sur l'un au moins des substrats un adhésif comprenant de :

a) 5 à 50 % en poids de copolymère bloc obtenu à partir de monomères styréniques et d'au moins un autre co-monomère tel qu'éthylène, propylène, isoprène, butadiène, butylène ou tout autre co-monomère formant un milieu  
25        diphasique avec la phase styrène.

b) 20 à 60 % en poids d'au moins une résine tackifiante compatible avec la phase non styrénique.

ayant un point de ramollissement mesuré selon la norme EN 1238 compris entre  $5$  et  $150^{\circ}\text{C}$ ,

30        c) 0 à 20 % en poids d'au moins une résine tackifiante compatible avec la phase styrénique

d) 5 à 25 % en poids d'au moins une cire, parmi les cires classiquement utilisées dans les adhésifs thermofusibles ayant un point de fusion compris entre 70 à 120°C.

e) 3 à 20 % en poids de plastifiants liquides classiquement utilisés dans les adhésifs thermofusibles comme des huiles minérales, à caractère paraffinique ou naphénique, ou encore des polybutènes ou des phtalates, ledit adhésif présentant une viscosité comprise entre 400 et 3000 mPa.s à 170°C et un point de ramollissement, mesuré selon la méthode dite du bille-anneau, compris entre 75 et 120°C.

L'adhésif du procédé de l'invention peut comprendre éventuellement des additifs divers tels que des antioxydants...

Le constituant a) selon le procédé de l'invention, (le copolymère) possède une structure de type di-blocs, tri-blocs ou multiblocs, linéaire, radial ou étoilé, le bloc intermédiaire étant constitué d'au moins un des co-monomères énumérés ci-dessus et peut subir une phase d'hydrogénation. Le copolymère bloc ou le mélange de copolymères blocs comprend un pourcentage massique de la phase styrène dans le polymère compris entre 10 et 40 % et de préférence entre 20 et 35 %, un pourcentage massique de structures di-blocs dans le polymère variable généralement compris entre de 0 et 50%, un indice d'écoulement (MFI = Melt Flow Index) mesuré selon la condition n°10 de la norme NFT 51-016 compris entre 2 et 70 g/10min.

Le constituant a) est préférentiellement un copolymère bloc styrène – éthylène butylène – styrène (noté SEBS) ou toute autre structure proche. Il est possible de mélanger ce constituant a) à d'autres polymères tels que les copolymères de l'éthylène, polyoléfines, polymères obtenus par voie de catalyse métallocène. La teneur de l'adhésif en constituant a) en général comprise entre 5 et 50 % en masse est de préférence comprise entre 15 et 30 %.

Le constituant b) est choisi majoritairement parmi les résines classiquement utilisées dans les adhésifs thermofusibles telles que :

- la colophane ou ses dérivés, ester de colophane, éventuellement hydrogénés,



- les polyterpènes, les terpène-phénoliques ou leurs dérivés,  
- les polymères éventuellement hydrogénés issus de coupes aliphatiques ou aromatiques ou les mélanges de ces coupes, ayant un point de ramollissement mesuré selon la norme EN 1238 compris entre 5 et 150°C, de préférence entre 70 et 125°C. La résine majoritaire sera de préférence non aromatique à caractère polaire marqué. La teneur en constituant b) est comprise entre 20 et 60 % en masse et de préférence entre 35 et 55%.

Le constituant c) est constitué par une résine ou un mélange de résines classiquement utilisées tels que les polymères issus de coupes aromatiques, ou bien des poly- alphas-méthylstyrène. Elle est choisie de préférence parmi les résines issues de la polymérisation d'alphaméthylstyrène par exemple ayant un point de ramollissement mesuré selon la norme EN 1238 compris entre 80 et 160°C. La teneur en constituant c) est comprise entre 0 et 20 % en masse et de préférence entre 5 et 15%.

Le constituant d) est choisi majoritairement parmi les cires dites microcristallines classiquement utilisées dans les adhésifs thermofusibles, ayant un point de fusion (méthode ASTM D127) compris entre 70 et 100°C, préférentiellement entre 80 et 95°C. En quantité minoritaire le constituant d) peut contenir des cires de synthèse comme les polyoléfines à chaînes courtes et plutôt linéaires, obtenues par polymérisation selon des procédés classiques (Ziegler Natta ; Fischer Tropsch), dont le point de fusion mesuré selon la norme (méthode ASTM D127) est élevé, généralement compris entre 80 et 150°C et de préférence entre 90 et 120°C. La teneur en constituant d) est comprise entre 5 et 25%, et de préférence entre 10 et 17 % en masse.

Des polymères d'autre nature peuvent être présents de façon minoritaire dans l'adhésif, par exemple les copolymères éthylène-vinyl acétate (EVA), les polyoléfines de procédés ou de natures divers, les autres copolymères blocs du styrène.

Les additifs divers seront par exemple les antioxydants classiquement utilisés dans les adhésifs thermofusibles ou dans l'industrie de transformation

des thermoplastiques tels que les dérivés phénoliques encombrés, les phosphites ou leurs mélanges.

La viscosité de l'adhésif thermofusible du procédé de l'invention sera comprise entre 400 et 3000 mPa.s à 170°C et de préférence entre 700 et 1400.

5 Son point de ramollissement mesuré selon la méthode dite du bille-anneau connue de l'homme de l'art sera compris entre 75 et 120°C.

L'adhésif selon le procédé de l'invention est obtenu en mélangeant a), b), c), d) et e) ainsi que les additifs éventuels, par tout moyen convenable, par exemple par simple mélange à une température comprise entre 150 et 170°C.

10 L'adhésif est aisément caractérisable par analyse chimique selon les procédés classiques de déformulation et d'identification des différentes fractions, notamment par spectrométrie Infra-Rouge, résonance magnétique nucléaire  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , micro-analyse élémentaire, chromatographie par perméation de gel ou haute-performance ou encore par calorimétrie différentielle (DSC ou Differential Scanning Calorimetry).

15 Sur un plan pratique les adhésifs du procédé de l'invention sont appliqués selon les méthodes classiques utilisées dans le domaine des adhésifs thermofusibles, sur la chaîne de conditionnement ou au contraire en marge de celle-ci. A partir d'un bac fondoir, à l'aide de tuyaux chauffés et calorifugés, par buses d'extrusion : dépose contrôlée d'un ou plusieurs cordons  
20 sur un premier support, accostage du deuxième support avec éventuellement pressage du joint d'adhésif ainsi réalisé. Les HMA de faibles viscosités peuvent être appliqués par tout autre moyen possible comme par exemple buse à lèvres, buses multitraits, disque, empreinte ou encore par le procédé Sift Proof  
25 développé par la société Nordson. La température de l'adhésif au moment de l'application est classiquement comprise entre 150 et 180°C.

Ce type de procédés est conduit selon certains paramètres spécifiques. Par exemple le temps ouvert machine est le temps qui s'écoule entre l'application de l'adhésif sur le premier substrat et l'accostage du deuxième  
30 substrat.

Le temps de pressage machine, quant à lui, est le temps immédiatement après collage pendant lequel les deux substrats collés sont

maintenus au contact avec une force au moins égale à la force de réouverture de l'emballage sans adhésif.

L'adhésif est appliqué sur des substrats minces, c'est à dire d'une épaisseur généralement comprise entre 0,05 et environ 2 mm, ces substrats 5 pouvant être partie d'une structure complexe plus épaisse. Ce substrat peut souvent être à base de papier ou de carton, comme du kraft vierge ou recyclé, ayant une densité faible ou au contraire un substrat mince compact, éventuellement traités par composé fluoré ou en surface par des vernis acryliques ou réticulés UV, ou des revêtements spécifiques, éventuellement 10 avec des zones non revêtues, réserves, pour permettre la dépose et l'accrochage de l'adhésif sur le substrat.

La nature des divers substrats mis en œuvre est choisie parmi des matériaux identiques ou différents ou composites, la plupart du temps à base de papier ou de carton, de métal par exemple l'aluminium ou de plastiques tels 15 que le polyéthylène, le polypropylène, le polyéthylène téréphtalate, le polystyrène, ...

### **EXEMPLES**

Le procédé de l'invention est illustré par 6 exemples dans lesquels ont 20 été comparées dans des conditions représentatives de l'utilisation, les performances de diverses formules HMA de l'art antérieur et des HMA selon l'invention.

Pour évaluer les performances des HMA dans le procédé selon l'invention, divers tests sont réalisés : les déterminations de viscosité, de temps 25 ouvert, de temps de prise, de tenue chaleur et en température ( $-10^{\circ}\text{C}$  à  $+60^{\circ}\text{C}$ ).

- Pour évaluer le temps ouvert, on dépose, avec un temps de prise de 1 s, à une température de  $170^{\circ}\text{C}$ , sur un carton standard à double cannelure (couvertures 140 et  $200\text{ g/m}^2$  avec un Cobb à 1800 respectivement 30 de  $135\text{ g/m}^2$  et  $145\text{ g/m}^2$  mesuré selon la norme EN 20535), un cordon d'adhésif, à une quantité de 2 g au mètre linéaire, puis on affiche sur ledit carton un second carton de même nature après des délais successifs de 1, 2,

3, 4, 5... secondes et cela tant que le défibrage du carton est inférieur à 90 % de la surface couverte par le joint d'adhésif. Le temps ouvert correspond à la durée maximale au terme de laquelle l'adhésif solidarise les deux cartons.

- Le temps de prise est évalué en effectuant l'opération inverse  
5 avec un adhésif ayant un temps ouvert de 1 s et en effectuant l'opération de décollage des deux cartons après des délais successifs de 1, 2, 3, 4, 5... secondes et cela jusqu'à ce que l'adhésif ait solidarisé les deux cartons, c'est-à-dire que l'on obtienne plus de 90 % de défibrage de la surface de carton encollé. Le temps de prise correspond à la durée minimale au terme de laquelle  
10 l'adhésif solidarise les deux cartons.

- La tenue chaleur est évaluée à l'aide de la méthode S.A.F.T. (shear adhesion failure temperature) : les échantillons sont préparés de la même façon que pour la détermination des temps ouvert et temps de prise, sur  
15 des supports souples de type INTEGRAL®, ALIPACK® ou des cartons traités par composé fluoré. Une journée après le collage, l'un des supports est suspendu tandis qu'à l'autre on accroche une masse de 250 g (pour une largeur d'échantillon de 5 cm), provoquant ainsi une force de fluage sur le cordon d'adhésif. L'ensemble est mis en étuve et subi une montée en température à partir de 23°C à raison de 5°C par demi-heure. Le résultat du test  
20 est la température à laquelle l'assemblage a cédé sous la contrainte de fluage.

- Les tests de tenue en température sont faits de la même façon que pour l'évaluation du temps ouvert, mais les supports employés sont des supports souples de type INTEGRAL®, ALIPACK® ou des cartons traités par  
25 composé fluoré. Après collage manuel, avec un cordon d'adhésif de 2 g/mètre linéaire, à 170°C et un temps de pressage de 1 s, les échantillons sont soumis à la température convenue, dans une étuve ventilée. L'opération est effectuée sur au moins 4 échantillons dont on prend la moyenne.

Les supports utilisés pour nos tests, sont des papiers ou des cartons traités FORAPERLE® 325 à une concentration de 3 % environ.

30 Par mesure de l'oléophobie sur ces supports fibreux cellulosiques, selon la méthode normalisée du kit test TAPPI 559, on trouve des valeurs entre

8 et 12, voire supérieure à 12. En outre, les caractéristiques typiques pour le papier kraft sont les suivantes :

CARACTERISTIQUES	UNITE	MOYENNE
Poids M <sup>2</sup>	Grs/m <sup>2</sup>	70
Humidité	%	4.6
Ch. Rupture SM	KN/m	6,5
Ch. Rupture ST	KN/m	3,0
Allongement SM	%	2
Allongement ST	%	6.5
Déchirure SM	mN	750
Déchirure ST	mN	840
Eclatement sec	Kpa	270
Cobb eau	Grs/m <sup>2</sup>	25
Porosité Lhomargy bords	ml/min	1150
Porosité Lhomargy milieu	ml/min	1300

Les matières premières utilisées dans les exemples sont les suivantes :

Kraton® G1652	Copolymère d'éthylène-butylène et de styrène, Melt Index 10, % styrène 30 et; pas de diblock, commercialisé par Kraton Polymers
Kraton® G1726	Copolymère d'éthylène-butylène et de styrène, Melt Index 65, % styrène 30 et 70 % diblock, commercialisé par Kraton Polymers
Kraton® G1657	Copolymère d'éthylène-butylène et de styrène, Melt Index 8, % styrène 13 et 30 % diblock, commercialisé par Kraton Polymers
Evatane® 18-500	EVA Melt Index 500, vinyl acétate 18%, commercialisé par Atofina
Evatane® 28-420	EVA Melt Index 420, vinyl acétate 28%, commercialisé par Atofina
Evatane® 33-400	EVA Melt Index 400, vinyl acétate 33%, commercialisé par Atofina
Vestoplast® 704	APAO riche en propène, de point de ramollissement 105°C (DIN 52011 modified), de viscosité 3500 mPa.s à 190°C (DIN 53019 modified), commercialisé par Degussa Hüls
Vestoplast® 408	APAO riche en butène, de point de ramollissement 118°C (DIN 52011 modified), de viscosité 8000 mPa.s à 190°C (DIN 53019 modified), commercialisé par Degussa Hüls
Régalez® 1078 (US)	C <sub>9</sub> , obtenue par copolymérisation de α-méthyl-styrène, de vinyl-toluène et d'indène, totalement hydrogénée, de point de ramollissement 78°C (ASTM E28), commercialisée par Hercules
Régalez® 1018 (US)	C <sub>9</sub> , obtenue par copolymérisation de α-méthyl-styrène, de vinyl-toluène et d'indène, totalement hydrogénée ; liquide, commercialisée par Hercules
Wintack® 95	Résine aliphatique en C <sub>5</sub> , de point de ramollissement 95°C, commercialisée par Hercules

Piccotex® 120	Résine issue de la polymérisation de purs monomères de $\alpha$ méthyl-styrène, de point de ramollissement 120 °C (ASTM E 28), commercialisée par Hercules
Norsolène® W110	Résine issue de la polymérisation de purs monomères de $\alpha$ méthyl-styrène, de point de ramollissement 105-115°C (ISO 4625) commercialisée par Cray Valley
Foral® AX-E	Résine obtenue à partir de la colophane hydrogénée, de point de ramollissement 81°C (ASTM E 28), commercialisée par Hercules
Foral®85-E	Résine obtenue à partir de la colophane hydrogénée et estérifiée au glycérol, de point de ramollissement 85°C (ASTM E 28), commercialisée par Hercules
Dertophène® T	Résine terpène phénolique issue de la condensation des essences de térébenthines avec le phénol, de point de ramollissement 95°C (ASTM E28), commercialisée par DRT
Dertoline® DEG 2	Résine obtenue à partir de la colophane hydrogénée et esterfiée au diéthylène glycol, de point de ramollissement 35°C, commercialisée par DRT
Sylvarès® 540	Résine obtenue par copolymérisation du styrène avec $\alpha$ méthyl-styrène ou vinyl-toluène, de point de ramollissement 75°C, commercialisée par Arizona Chemical
Besquare® 185	Cire dite microcristalline, constituée d'hydrocarbures saturés à chaînes ramifiées et cyclisées, de point de ramollissement d'environ 90°C (ASTM D 127), commercialisée par Bareco Products.
Paraflint® H2	Cire dure cristalline de PE obtenue par le procédé Fischer Tropsch, de point de fusion DSC 105-110°C, de viscosité 10 mPa.s à 120°C, commercialisée par Sasol-Schumann
Napvis® D 200	Polybutène obtenu par polymérisation d'une coupe C <sub>4</sub> contenant une forte proportion d'isobutène, de point d'écoulement 24°C, commercialisée par BP – Amoco
Primol® 352	Huile minérale à composés paraffiniques majoritaires, commercialisé par Esso France
Irganox®1010	Anti-oxydant phénolique commercialisé par Ciba Geigy

Les exemples y compris les exemples comparatifs qui suivent dont les résultats sont regroupés dans le tableau pages 12 et 13 feront mieux comprendre l'invention.

5

#### **EXEMPLES 1 A 6 :**

Les exemples 1 et 2 visent des adhésifs de première génération de l'art antérieur sur base EVA (ex. 1) et sur base APAO (ex. 2), les exemples 3 et 4 sont des exemples comparatifs utilisant des bases SEBS décrites dans l'art antérieur et les exemples 5 et 6 des exemples sur base SEBS selon le procédé de l'invention.

10

A la lumière de ces exemples, on constate que :

- Il est nécessaire de faire un choix judicieux du ou des SEBS à utiliser. Comme le montre l'exemple 4, les SEBS à bas MFI (Melt Flow Index) donnent une viscosité élevée impropre au procédé selon l'invention.
- 5     - L'utilisation de SEBS à MFI adapté (exemple 3) n'est cependant pas suffisante. Il faut notamment combiner un mélange d'huile et de cire selon l'invention, pour obtenir une bonne adhésion à  $-10^{\circ}\text{C}$ .
- Les polymères amorphes de type APAO (exemple 2) ne permettent pas de remplir le cahier des charges en terme de vitesse de prise.
- 10    Quant aux EVA (exemple 1), ils ne sont pas assez polyvalents pour garantir un collage entre  $-10^{\circ}\text{C}$  et  $+60^{\circ}\text{C}$  sur les supports hydrophobes et oléophobes, dits difficiles, selon le procédé de l'invention.
- La combinaison de SEBS à MFI adapté, de résine hydrogénée polaire ainsi que d'huile et cire (exemple 5 et 6) selon l'invention est une
- 15    condition nécessaire pour répondre à l'ensemble du cahier des charges applicatif.
- La tenue thermique à  $+60^{\circ}\text{C}$ , avec des produits à faible viscosité, ne peut être atteinte qu'avec des SEBS à MFI adaptés, combinés à des cires. Ces dernières permettent de diminuer la viscosité des caoutchoucs, comme le
- 20    montre les exemples 5 et 6, sans pénaliser la tenue thermique.
- La tenue thermique à  $-10^{\circ}\text{C}$ , combinée aux caractéristiques décrites ci-dessus est atteinte en déterminant avec exactitude le bon ratio polymère / résine (exemples 5 et 6). Un excès de résine a tendance à rigidifier l'adhésif, et détériorer la tenue à froid (exemple 3).

Constituants \ exemples	1 <sup>e</sup>	2 <sup>e</sup>	3 <sup>e</sup>	4 <sup>e</sup>	5 <sup>e</sup>	6 <sup>e</sup>
Kraton® G 1652				13,5	15	15
Kraton® G 1657			7,5	9,0		
Kraton® G 1726			5		10	10
Evatane ® 18-500	15					
Evatane ® 28-420	15					
Evatane ® 33-400	15					
Vestoplast® 704		26				
Vestoplast® 408		26				



Régalez® R1078			70			
Régalez® R1018			17			
Wintack®95				68,0		
Sylvaes® 540	28					
Dertophène® T		29				
Foral® AX-E					17	12
Foral® 85					17,5	22,5
Norsolène® 110					15	15
Dertoline® DEG 2	9					
Parafint® H2	17					
Besquare® 185					10	10
Napvis® D200		18				
Primol® 352				9,0	15	15
Irganox® 1010	1	1	0,5	0,5	0,5	0,5
Viscosité (mPa.s) à 170 °C	1900	2000	460	5900	1200	1300
Temps ouvert (s)	10	>20	10	10	>10	>10
Temps de prise (s)	5-7	>20	4-6	5-7	5-7	5-7
Tenue à -10°C sur ALIPACK® ou INTEGRAL® <sup>ε</sup>	50	RA	RA	RA	100	80
Tenue à -10°C sur carton traité FORAPERLE® <sup>ε</sup>	RA	RA	RA	RA	85	RA
Tenue à + 60°C sur ALIPACK® ou INTEGRAL® <sup>ε</sup>	RA	20	10	100	RC	30
Tenue à + 60°C sur carton traité FORAPERLE® <sup>ε</sup>	RA	90	RC	100	100	RC
SAFT (°C) <sup>ε</sup>	75	70	40	50	55	55

<sup>a</sup> : comparatif ; <sup>b</sup> : selon l'invention ; <sup>c</sup> : Résultats exprimés en % défilage ; RA = rupture adhésive ; RC = rupture cohésive du joint d'adhésif

## REVENDICATIONS

1) Procédé d'assemblage par collage de substrats rendus hydrophobes et oléophobes par traitement préalable au moyen d'un composé fluoré destinés au marché de l'emballage consistant à appliquer sur l'un au moins des substrats un adhésif thermofusible comprenant de :

- 5 à 50 % en poids d'au moins un copolymère bloc styrénique et de préférence 15 à 30 %,
- 20 à 60 % en poids d'au moins une résine tackifiante compatible avec la phase non styrénique et de préférence 35 à 55 %,
- 0 à 20 % en poids d'au moins une résine tackifiante compatible avec la phase styrénique et de préférence 5 à 15 %,
- 5 à 25 % en poids d'au moins une cire thermofusible, et de préférence 10 à 17 %,
- 3 à 20 % en poids de plastifiants liquides classiquement utilisés dans les adhésifs thermofusibles,

tel que l'adhésif résultant de ce mélange présente :

- une viscosité comprise entre 400 et 3000 mPa.s à 170°C, et de préférence entre 700 et 1400 mPa.s.
- un point de ramollissement compris entre 75 et 120°C.

2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les copolymères blocs selon l'invention sont obtenus à partir de monomères styréniques et d'au moins un autre monomère tel que l'éthylène, le propylène, l'isoprène, le butadiène, le butylène ou tout autre monomère formant un milieu diphasique avec la phase styrène, constituant une structure de type di-blocs, tri-blocs ou multi-blocs, linéaires, radiales ou étoilés, le bloc intermédiaire étant constitué d'au moins un des monomères énumérés ci-dessus, lesdits copolymères blocs ou mélanges de copolymères blocs ayant :

- un pourcentage massique de la phase styrène dans le polymère compris entre 10 et 40 %, et de préférence entre 20 et 35 %,
- un pourcentage massique de structure diblocs compris entre 0 et 50 %,

- un indice d'écoulement (MFI = Melt Flow Index) selon la condition N°10 de la norme NFT 51- 016 compris entre 2 et 70 g/10min.

3) Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le copolymère bloc styrénique est un copolymère de type  
5 Styrène/Ethylène/Butadiène/Styrène (SEBS).

4) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la résine tackifiante ou le mélange de résines compatible avec la phase non styrénique est choisie parmi :

- la colophane ou ses dérivés, notamment les esters de colophane,  
10 éventuellement hydrogénés,
- les polyterpènes, les terpènes-phénoliques ou leur dérivés,
- les polymères éventuellement hydrogénés issus de coupes aliphatiques ou aromatiques ou les mélanges de ces coupes,

ayant un point de ramollissement mesuré selon la norme EN 1238 compris  
15 entre 5 et 150°C, de préférence entre 75 et 120°C.

5) Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que la résine tackifiante compatible avec la phase non styrénique est non aromatique à caractère polaire marqué.

6) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la résine  
20 tackifiante ou le mélange de résines compatible avec la phase styrénique est choisie parmi les polymères issus des coupes aromatiques ou issus de la polymérisation de l'alpha méthyl styrène, ayant un point de ramollissement mesuré selon la norme EN 1238 compris entre 60 et 160°C.

7) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la cire est  
25 choisie majoritairement parmi les cires dites microcristallines ayant un point de fusion mesuré selon la méthode ASTM D 127, compris entre 70 et 120°C et de préférence compris entre 80 et 95°C.

8) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le  
30 plastifiant liquide ou le mélange de plastifiants liquides est choisi parmi les huiles minérales, à caractère paraffinique ou naphénique, les polybutènes ou les phtalates.

9) Adhésif thermofusible comprenant de :

- 5 à 50 % en poids d'au moins un copolymère bloc styrénique et de préférence 15 à 30 %,
- 20 à 60 % en poids d'au moins une résine tackifiante compatible avec la phase non styrénique et de préférence 35 à 55 %,
- 5 - 0 à 20 % en poids d'au moins une résine tackifiante compatible avec la phase styrénique et de préférence 5 à 15 %,
- 5 à 25 % en poids d'au moins une cire thermofusible, et de préférence 10 à 17 %,
- 3 à 20 % en poids de plastifiants liquides classiquement utilisés dans
- 10 les adhésifs thermofusibles,

tel que l'adhésif résultant de ce mélange présente :

- une viscosité comprise entre 400 et 3000 mPa.s à 170°C, et de préférence entre 700 et 1400 mPa.s
  - un point de ramollissement compris entre 75 et 120°C.
- 15 10) Adhésif selon la revendication 9 caractérisé en ce que les copolymères blocs sont obtenus à partir de monomères styréniques et d'au moins un autre monomère tel que l'éthylène, le propylène, l'isoprène, le butadiène, le butylène ou tout autre monomère formant un milieu diphasique avec la phase styrène, constituant une structure de type di-blocs, tri-blocs ou
- 20 multi-blocs, linéaires, radiales ou étoilés, le bloc intermédiaire étant constitué d'au moins un des monomères énumérés ci-dessus, lesdits copolymères blocs ou mélanges de copolymères blocs ayant :
- un pourcentage massique de la phase styrène dans le polymère compris entre 10 et 40 %, et de préférence entre 20 et 35 %,
  - 25 - un pourcentage massique de structure diblocs compris entre 0 et 50 %,
  - un indice d'écoulement (MFI = Melt Flow Index) selon la condition N°10 de la norme NFT 51- 016 compris entre 2 et 70 g/10min.

- 11) Adhésif selon la revendication 10 caractérisé en ce que le copolymère bloc styrénique est un copolymère de type
- 30 Styrène/Ethylène/Butadiène/Styrène (SEBS).

12) Adhésif selon la revendication 9 caractérisé en ce que la résine tackifiante ou le mélange de résines compatible avec la phase non styrénique est choisie parmi :

- 5 - la colophane ou ses dérivés, notamment les esters de colophane, éventuellement hydrogénés,
- les polyterpènes, les terpènes-phénoliques ou leur dérivés,
- les polymères éventuellement hydrogénés issus de coupes aliphatiques ou aromatiques ou les mélanges de ces coupes,

10 ayant un point de ramollissement mesuré selon la norme EN 1238 compris entre 5 et 150°C, de préférence entre 75 et 120°C.

13) Adhésif selon la revendication 12 caractérisé en ce que la résine tackifiante compatible avec la phase non styrénique est non aromatique à caractère polaire marqué.

14) Adhésif selon la revendication 9 caractérisé en ce que la résine 15 tackifiante ou le mélange de résines compatible avec la phase styrénique est choisie parmi les polymères issus des coupes aromatiques ou issus de la polymérisation de l'alpha méthyl styrène, ayant un point de ramollissement mesuré selon la norme EN 1238 compris entre 60 et 160°C.

15) Adhésif selon la revendication 9 caractérisé en ce que la cire est 20 choisie majoritairement parmi les cires dites microcristallines ayant un point de fusion mesuré selon la méthode ASTM D 127, compris entre 70 et 120°C et de préférence compris entre 80 et 95°C.

16) Adhésif selon la revendication 9 caractérisé en ce que le 25 plastifiant liquide ou le mélange de plastifiants liquides est choisi parmi les huiles minérales, à caractère paraffinique ou naphtéénique, les polybutènes ou les phtalates.

17) Emballages constitués de substrats minces dont l'un au moins a été traité pour être rendu hydrophobe et lipophobe assemblés entre eux au moyen d'un adhésif des revendications 9 à 16.

30 18) Emballages selon la revendication 17 caractérisés en ce qu'ils sont constitués de matériaux identiques, différents ou composites choisis parmi

le papier, le carton, un métal tel que l'aluminium ou les plastiques tels que le polyéthylène, le polypropylène, le polyéthylène téréphtalate et le polystyrène.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/03335

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09J153/02 B65D65/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09J C08L C08K A61L B65D B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SEKISUI CHEM CO LTD: "WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB", WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB, VOL. 1974, NR. 35 XP002149248 & JP 49 029613 B (SEKIUSI CHEM CO LTD), 6 août 1974 (1974-08-06) abstract ---	1-18
Y	US 3 917 607 A (CROSSLAND RONALD K ET AL) 4 November 1975 (1975-11-04) * revendications 1-6 ; colonne 5, ligne 26-30* column 2, line 7 -column 5, line 20 --- -/--	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 January 2003

Date of mailing of the international search report

30/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenklaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/03335

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09J153/02 B65D65/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09J C08L C08K A61L B65D B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SEKISUI CHEM CO LTD: "WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB", WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB, VOL. 1974, NR. 35 XP002149248 & JP 49 029613 B (SEKISUI CHEM CO LTD), 6 août 1974 (1974-08-06) abstract	1-18
Y	US 3 917 607 A (CROSSLAND RONALD K ET AL) 4 November 1975 (1975-11-04) * revendications 1-6 ; colonne 5, ligne 26-30* column 2, line 7 -column 5, line 20 --- -/-	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 January 2003

Date of mailing of the international search report

30/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/03335

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01 02508 A (FUKUSHI TATSUO ;YAMANAKA KEIZO (JP); TAKAMATSU YORINOBU (JP); 3M I) 11 January 2001 (2001-01-11) * revendications 1,5,12,17,18 ;page 12,ligne 16-17,"rubber-based" ;page 12, ligne 31 -page 13,ligne 21 ;page 17, ligne 31 -page 19,ligne 26 ;page 22, ligne 28 ;page 25,ligne 29- page 26,ligne 3 figures 1-4; table 1 ---	1-18
Y	US 4 394 915 A (NELSON JEFFREY) 26 July 1983 (1983-07-26) * colonne 1,ligne 5-10; revendications 9,10,1-6; colonne 2,ligne 45 -colonne 3,ligne 9; colonne 3,ligne 46 -colonne 4,ligne 6; colonne 4,ligne 56 -colonne 5,ligne 30; colonne 5,ligne 48-49* examples 1,2 ---	1-18
Y	US 6 291 571 B1 (FISHER DENNIS KEITH) 18 September 2001 (2001-09-18) * abrégé ; revendications 21-23 * column 4, line 18-32 ---	1-18
Y	US 5 120 781 A (JOHNSON JR ROBERT W) 9 June 1992 (1992-06-09) * revendications 10-28, 1-7 ; abrégé ; colonne 4, ligne 47 - colonne 5, ligne 23* column 7, line 32-40 ---	1-18
A	EP 0 557 573 A (FINDLEY ADHESIVES INC) 1 September 1993 (1993-09-01) * page 8, ligne 16-25 ; page 4, ligne 38 - page 5, ligne 51 ; revendications 12-15 ; page 3, ligne 1-47 ; revendications 1-11 ; exemples * page 6, line 6-29 ---	1-18
A	US 5 266 400 A (MUNSON DANIEL C ET AL) 30 November 1993 (1993-11-30) * claims 1-13 ; column 3, line 2-3 * column 2, line 44-57 ---	1-18
A	EP 0 781 824 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 2 July 1997 (1997-07-02) abstract; claims 1-18 ---	1-18
A	US 5 496 628 A (RIBBANS ROBERT C) 5 March 1996 (1996-03-05) the whole document ---	1-18
	---	
	---/---	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/03335

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 532 831 A (FINDLEY ADHESIVES INC) 24 March 1993 (1993-03-24) * revendications 6,1-5; page 3,ligne 51-page 4,ligne 5; page 4,ligne 34-36; page 4,ligne 51-page 5,ligne 4; page 5,ligne 20-page 6,ligne 45; exemples * ---	1-18
A	US 6 121 354 A (CHRONISTER MICHAEL) 19 September 2000 (2000-09-19) * revendications 1-18; exemples; colonne 3,ligne 21-41; colonne 3,ligne 61-colonne 4,ligne 17; abrégé * column 5, line 1-52 ---	1-18
A	US 5 863 977 A (FISCHER CAROLYN A ET AL) 26 January 1999 (1999-01-26) * colonne 1, ligne 10-16 ; revendications 1-3 * column 2, line 52 -column 3, line 50 ---	1-18
A	US 5 910 527 A (STRELOW DIANE ET AL) 8 June 1999 (1999-06-08) * colonne 3, ligne 5-26 ; colonne 3, ligne 33-38 ; colonne 4, ligne 1 - colonne 5, ligne 13 ; colonne 6, ligne 18-22 * column 1, line 10-18 -----	1-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/03335

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3917607	A	04-11-1975	AT 318779 B 11-11-1974
			BE 789023 A1 20-03-1973
			CA 997084 A1 14-09-1976
			CH 592727 A5 15-11-1977
			DE 2246036 A1 29-03-1973
			DK 138397 B 28-08-1978
			FR 2157805 A1 08-06-1973
			GB 1405786 A 10-09-1975
			IT 967675 B 11-03-1974
			JP 48040833 A 15-06-1973
			JP 55007875 B 28-02-1980
			NL 7212700 A , B, 26-03-1973
WO 0102508	A	11-01-2001	JP 2001031917 A 06-02-2001
			EP 1198533 A1 24-04-2002
			WO 0102508 A1 11-01-2001
US 4394915	A	26-07-1983	JP 1483814 C 27-02-1989
			JP 58183773 A 27-10-1983
			JP 63030215 B 16-06-1988
US 6291571	B1	18-09-2001	US 2002013402 A1 31-01-2002
US 5120781	A	09-06-1992	BR 9205971 A 27-09-1994
			CN 1069994 A , B 17-03-1993
			DE 69220052 D1 03-07-1997
			DE 69220052 T2 11-09-1997
			EP 0583419 A1 23-02-1994
			ES 2101853 T3 16-07-1997
			FI 934897 A 05-11-1993
			JP 2512671 B2 03-07-1996
			JP 6501515 T 17-02-1994
			MX 9202114 A1 01-11-1992
			NO 933988 A 04-11-1993
			PT 100464 A , B 30-09-1993
			WO 9219678 A1 12-11-1992
EP 0557573	A	01-09-1993	BR 9202239 A 31-08-1993
			EP 0557573 A2 01-09-1993
			JP 5310962 A 22-11-1993
US 5266400	A	30-11-1993	AU 637208 B2 20-05-1993
			AU 7402391 A 24-10-1991
			BR 9101582 A 10-12-1991
			CA 2039672 C 07-03-1995
			DE 69126636 D1 31-07-1997
			DE 69126636 T2 18-12-1997
			EP 0453254 A2 23-10-1991
			ES 2104664 T3 16-10-1997
			JP 3048666 B2 05-06-2000
			JP 4227673 A 17-08-1992
			KR 171417 B1 20-03-1999
EP 0781824	A	02-07-1997	US 5863657 A 26-01-1999
			EP 0781824 A1 02-07-1997
			DE 69521900 D1 30-08-2001
			DE 69521900 T2 15-11-2001

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/03335

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5496628	A	05-03-1996	US 5296287 A 22-03-1994
EP 0532831	A	24-03-1993	US 5149741 A 22-09-1992 EP 0532831 A1 24-03-1993
US 6121354	A	19-09-2000	NONE
US 5863977	A	26-01-1999	US 5459193 A 17-10-1995 CA 2171542 A1 20-04-1995 DE 69415040 D1 14-01-1999 DE 69415040 T2 15-07-1999 EP 0723571 A1 31-07-1996 JP 9505840 T 10-06-1997 WO 9510576 A1 20-04-1995
US 5910527	A	08-06-1999	NONE

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 02/03335

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C09J153/02 B65D65/38

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09J C08L C08K A61L B65D B32B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	SEKISUI CHEM CO LTD: "WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB", WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB, VOL. 1974, NR. 35 XP002149248 & JP 49 029613 B (SEKISUI CHEM CO LTD), 6 août 1974 (1974-08-06) abrégé	1-18
Y	US 3 917 607 A (CROSSLAND RONALD K ET AL) 4 novembre 1975 (1975-11-04) * revendications 1-6 ; colonne 5, ligne 26-30* colonne 2, ligne 7 -colonne 5, ligne 20 --- -/--	1-18



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 janvier 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/01/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 02/03335

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 01 02508 A (FUKUSHI TATSUO ;YAMANAKA KEIZO (JP); TAKAMATSU YORINOBU (JP); 3M I) 11 janvier 2001 (2001-01-11) * revendications 1,5,12,17,18 ;page 12,ligne 16-17,"rubber-based" ;page 12, ligne 31 -page 13,ligne 21 ;page 17, ligne 31 -page 19,ligne 26 ;page 22, ligne 28 ;page 25,ligne 29- page 26,ligne 3 figures 1-4; tableau 1 ----	1-18
Y	US 4 394 915 A (NELSON JEFFREY) 26 juillet 1983 (1983-07-26) * colonne 1,ligne 5-10; revendications 9,10,1-6; colonne 2,ligne 45 -colonne 3,ligne 9; colonne 3,ligne 46 -colonne 4,ligne 6; colonne 4,ligne 56 -colonne 5,ligne 30; colonne 5,ligne 48-49* exemples 1,2 ----	1-18
Y	US 6 291 571 B1 (FISHER DENNIS KEITH) 18 septembre 2001 (2001-09-18) * abrégé ; revendications 21-23 * colonne 4, ligne 18-32 ----	1-18
Y	US 5 120 781 A (JOHNSON JR ROBERT W) 9 juin 1992 (1992-06-09) * revendications 10-28, 1-7 ; abrégé ; colonne 4, ligne 47 - colonne 5, ligne 23* colonne 7, ligne 32-40 ----	1-18
A	EP 0 557 573 A (FINDLEY ADHESIVES INC) 1 septembre 1993 (1993-09-01) * page 8, ligne 16-25 ; page 4, ligne 38 - page 5, ligne 51 ; revendications 12-15 ; page 3, ligne 1-47 ; revendications 1-11 ; exemples * page 6, ligne 6-29 ----	1-18
A	US 5 266 400 A (MUNSON DANIEL C ET AL) 30 novembre 1993 (1993-11-30) * claims 1-13 ; column 3, line 2-3 * colonne 2, ligne 44-57 ----	1-18
A	EP 0 781 824 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 2 juillet 1997 (1997-07-02) abrégé; revendications 1-18 ----	1-18
A	US 5 496 628 A (RIBBANS ROBERT C) 5 mars 1996 (1996-03-05) le document en entier ----- -/--	1-18

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 02/03335

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 532 831 A (FINDLEY ADHESIVES INC) 24 mars 1993 (1993-03-24) * revendications 6,1-5; page 3, ligne 51-page 4, ligne 5; page 4, ligne 34-36; page 4, ligne 51-page 5, ligne 4; page 5, ligne 20-page 6, ligne 45; exemples *	1-18
A	US 6 121 354 A (CHRONISTER MICHAEL) 19 septembre 2000 (2000-09-19) * revendications 1-18; exemples; colonne 3, ligne 21-41; colonne 3, ligne 61-colonne 4, ligne 17; abrégé * colonne 5, ligne 1-52	1-18
A	US 5 863 977 A (FISCHER CAROLYN A ET AL) 26 janvier 1999 (1999-01-26) * colonne 1, ligne 10-16 ; revendications 1-3 * colonne 2, ligne 52 -colonne 3, ligne 50	1-18
A	US 5 910 527 A (STRELOW DIANE ET AL) 8 juin 1999 (1999-06-08) * colonne 3, ligne 5-26 ; colonne 3, ligne 33-38 ; colonne 4, ligne 1 - colonne 5, ligne 13 ; colonne 6, ligne 18-22 * colonne 1, ligne 10-18	1-18

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Lettre Internationale No

PCT/FR 02/03335

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3917607 A	04-11-1975	AT 318779 B	11-11-1974
		BE 789023 A1	20-03-1973
		CA 997084 A1	14-09-1976
		CH 592727 A5	15-11-1977
		DE 2246036 A1	29-03-1973
		DK 138397 B	28-08-1978
		FR 2157805 A1	08-06-1973
		GB 1405786 A	10-09-1975
		IT 967675 B	11-03-1974
		JP 48040833 A	15-06-1973
		JP 55007875 B	28-02-1980
		NL 7212700 A , B,	26-03-1973
WO 0102508 A	11-01-2001	JP 2001031917 A	06-02-2001
		EP 1198533 A1	24-04-2002
		WO 0102508 A1	11-01-2001
US 4394915 A	26-07-1983	JP 1483814 C	27-02-1989
		JP 58183773 A	27-10-1983
		JP 63030215 B	16-06-1988
US 6291571 B1	18-09-2001	US 2002013402 A1	31-01-2002
US 5120781 A	09-06-1992	BR 9205971 A	27-09-1994
		CN 1069994 A , B	17-03-1993
		DE 69220052 D1	03-07-1997
		DE 69220052 T2	11-09-1997
		EP 0583419 A1	23-02-1994
		ES 2101853 T3	16-07-1997
		FI 934897 A	05-11-1993
		JP 2512671 B2	03-07-1996
		JP 6501515 T	17-02-1994
		MX 9202114 A1	01-11-1992
		NO 933988 A	04-11-1993
		PT 100464 A , B	30-09-1993
		WO 9219678 A1	12-11-1992
EP 0557573 A	01-09-1993	BR 9202239 A	31-08-1993
		EP 0557573 A2	01-09-1993
		JP 5310962 A	22-11-1993
US 5266400 A	30-11-1993	AU 637208 B2	20-05-1993
		AU 7402391 A	24-10-1991
		BR 9101582 A	10-12-1991
		CA 2039672 C	07-03-1995
		DE 69126636 D1	31-07-1997
		DE 69126636 T2	18-12-1997
		EP 0453254 A2	23-10-1991
		ES 2104664 T3	16-10-1997
		JP 3048666 B2	05-06-2000
		JP 4227673 A	17-08-1992
		KR 171417 B1	20-03-1999
EP 0781824 A	02-07-1997	US 5863657 A	26-01-1999
		EP 0781824 A1	02-07-1997
		DE 69521900 D1	30-08-2001
		DE 69521900 T2	15-11-2001



**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**  
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No  
PCT/FR 02/03335

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5496628	A	05-03-1996	US 5296287 A	22-03-1994
EP 0532831	A	24-03-1993	US 5149741 A EP 0532831 A1	22-09-1992 24-03-1993
US 6121354	A	19-09-2000	AUCUN	
US 5863977	A	26-01-1999	US 5459193 A CA 2171542 A1 DE 69415040 D1 DE 69415040 T2 EP 0723571 A1 JP 9505840 T WO 9510576 A1	17-10-1995 20-04-1995 14-01-1999 15-07-1999 31-07-1996 10-06-1997 20-04-1995
US 5910527	A	08-06-1999	AUCUN	